

D2



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 201 640 A1

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:  
02.05.2002 Bulletin 2002/18(51) Int Cl.7: C07C 67/03, C07C 69/54,  
C07C 69/013

(21) Numéro de dépôt: 01402646.2

(22) Date de dépôt: 12.10.2001

(84) Etats contractants désignés:  
 AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
 MC NL PT SE TR  
 Etats d'extension désignés:  
 AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: 25.10.2000 FR 0013672

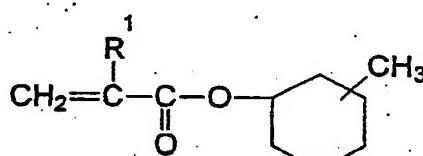
(71) Demandeur: Atofina  
 92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeur: Paul, Jean-Michel  
 57070 Metz (FR)

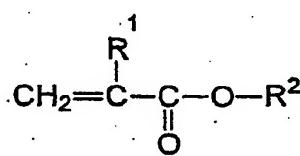
(74) Mandataire: Rieux, Michel et al  
 ATOFINA,  
 4/8, cours Michelet,  
 La Défense 10  
 92091 Paris La Défense Cedex (FR)

## (54) Procédé de fabrication de (méth)acrylates de méthylcyclohexyle

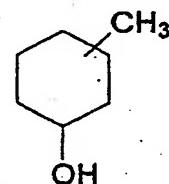
(57) On prépare un (méth)acrylate de méthylcyclohexyle de formule (I) en faisant réagir un (méth)acrylate léger (II) avec un alcool (III), en présence d'un catalyseur de transestérification choisi parmi les alcoolates de titane, d'étain, de zirconium, de magnésium, de calcium, de lithium, de potassium ou de sodium ; les chélates de zirconium, de calcium, de magnésium et de lithium avec des composés 1,3-dicarbonyle ; les dialkoxydes d'étain, les dialkyldialcoxydes d'étain, les dialkyldiesters d'étain et les distannoxanes ; et les hydroxydes de magnésium, de calcium et de lithium.



(I)



(II)

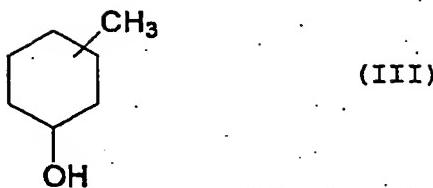


(III)

$\text{R}^1 = \text{CH}_3$  ; le groupe  $\text{CH}_3$  substituant du radical cyclohexyle dans (I) et (III) pouvant occuper indifféremment les positions ortho, méta ou para ; et  $\text{R}^2 = \text{alkyle en C}_1\text{-C}_4$ .

EP 1 201 640 A1

BEST AVAILABLE COPY



10 dans laquelle le groupe CH<sub>3</sub> substituant du radical cyclohexyle peut occuper indifféremment les positions ortho, méta ou para par rapport au groupement OH, caractérisé par le fait que l'on utilise, comme catalyseur de transestérification, un composé choisi parmi :

- 15 - les alcoolates de titane, d'étain, de zirconium, de magnésium, de calcium, de lithium, de potassium ou de sodium ;  
 - les chélates de zirconium, de calcium, de magnésium et de lithium avec des composés 1,3-dicarboxyle ;  
 - les dialkoxydes d'étain, les dialkyldialcoxydes d'étain, les dialkyldiesters d'étain et les distannoxanes ; et  
 - les hydroxydes de magnésium, de calcium et de lithium.

[0006] L'alcool (III) peut être pris sous sa forme à isomères purs cis ou trans ou de mélanges cis/trans.

20 [0007] On obtient des mélanges d'isomères de position du composé (I) lorsque l'on a engagé des mélanges d'isomères de position de l'alcool (III).

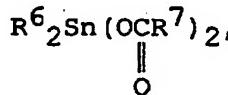
[0008] Des exemples d'alcoolates sont les titanates de tétraalkyle Ti(OR<sup>1</sup>)<sub>4</sub> avec R<sup>1</sup> représentant méthyle, éthyle, butyle, isopropyle, 2-éthylhexyle ; les alcoolates de magnésium Mg(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> représentant un reste alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, par exemple méthyle, éthyle, n-propyle, butyle.

25 [0009] Des exemples de chélates sont les acétylacétонates de zirconium, de calcium, de magnésium et de lithium.

[0010] Les dialkoxydes d'étain sont notamment les composés de formule R<sup>3</sup><sub>2</sub>SnO, dans laquelle R<sup>3</sup> représente un reste alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, un exemple étant le di-n-butyroxyde d'étain Bu<sub>2</sub>SnO (DBTO).

[0011] Les dialkyldialcoxydes d'étain sont notamment les composés de formule R<sup>4</sup><sub>2</sub>Sn(OR<sup>5</sup>)<sub>2</sub>, dans laquelle R<sup>4</sup> et R<sup>5</sup> représentent chacun indépendamment un reste alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>.

30 [0012] Les dialkyldiesters d'étain sont notamment les composés de formule



, dans laquelle R<sup>6</sup> et R<sup>7</sup> représentent chacun indépendamment alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, des exemples de ces composés étant le dibutyl dilaurate d'étain et le dibutyl diacétate d'étain.

40 [0013] Les distannoxanes sont notamment les composés de formule XR<sup>8</sup><sub>2</sub>SnOSnR<sup>8</sup><sub>2</sub>Y, dans laquelle X et Y représentent chacun indépendamment Cl, Br, NCS ou OH ; et les R<sup>8</sup> représentent chacun alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, tel que méthyle ou butyle. A titre d'exemple, on peut citer le tétrabutyl dichlorodistannoxane.

[0014] Conformément à la présente invention, on utilise notamment une quantité de catalyseur comprise entre 10<sup>-3</sup> et 5 x 10<sup>-2</sup> mole, en particulier comprise entre 5 x 10<sup>-3</sup> et 5 x 10<sup>-2</sup> mole, par mole d'alcool de formule (III).

45 [0015] Le(méth)acrylate léger (II) est par exemple le (méth)acrylate de méthyle, d'éthyle, de n-propyle, d'isopropyle, de n-butyle, d'isobutyle ou de tert.-butyle, étant en particulier le (méth)acrylate de méthyle.

[0016] La réaction du procédé de la présente invention peut être effectuée en présence d'un excès de l'un ou l'autre des réactifs. Il est cependant préférable d'opérer en présence d'un excès d'ester léger (II).

[0017] Ainsi, le rapport molaire ester léger (II)/alcool (III) peut être compris entre 0,7 et 7, de préférence entre 2 et 4.

50 [0018] Par ailleurs, on conduit la réaction du procédé de l'invention généralement en présence d'au moins un inhibiteur de polymérisation, lequel est choisi notamment parmi la phénothiazine, le butyldithiocarbamate de cuivre, l'éther monométhylque d'hydroquinone, l'hydroquinone, le ditertiobutylparacrésol, le 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy (TEMPO), le 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy (4-hydroxy-TEMPO), le 4-méthoxy-2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy (4-méthoxy-TEMPO), le 4-oxo-2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy (4-oxo-TEMPO), et leurs dérivés en toutes proportions.

55 [0019] On introduit le ou les inhibiteurs de polymérisation à raison notamment de 0,05 à 0,5 % en masse par rapport à l'alcool de formule (III).

[0020] On conduit la réaction du procédé de l'invention de préférence sous pression réduite afin de maintenir la température du mélange réactionnel en dessous de 120°C.

EP 1 201 640 A1

[0034] Le méthacrylate de 3-méthylcyclohexyle obtenu en final est un mélange d'isomères cis-trans. Il a été caractérisé par RMN.

EXEMPLES 2 à 7 :

5

[0035] Dans les mêmes conditions générales qu'à l'Exemple 1, mais en faisant varier le rapport molaire MAM/alcool (III), la nature de l'alcool (III), la nature du catalyseur et le taux de ce dernier, on a préparé six composés ou mélanges de composés de l'invention.

[0036] Les résultats sont rapportés dans le Tableau 1.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

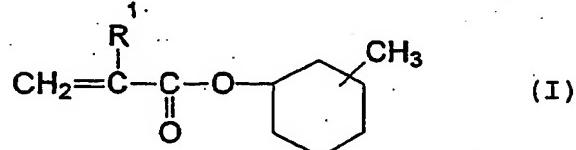
55

## Revendications

1. Procédé de fabrication d'un (méth)acrylate de méthylcyclohexyle de formule (I) :

5

10



dans laquelle :

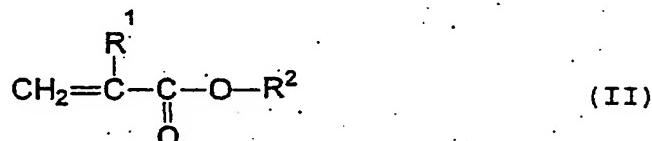
15

- $\text{R}^1$  représente H ou  $\text{CH}_3$  ;
- le groupe  $\text{CH}_3$  substituant du radical cyclohexyle pouvant occuper indifféremment les positions ortho, méta ou para par rapport au groupement (méth)acryloyloxy,

20

suyvant lequel on fait réagir, en présence d'un catalyseur de transestérification, un (méth)acrylate léger de formule (II) :

25



30

dans laquelle :

35

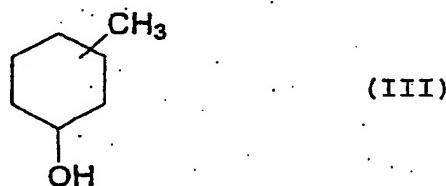
- $\text{R}^1$  est tel que défini ci-dessus ; et
- $\text{R}^2$  représente un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ ,

35

avec au moins un alcool de formule (III) :

40

45



dans laquelle le groupe  $\text{CH}_3$  substituant du radical cyclohexyle peut occuper indifféremment les positions ortho, méta ou para par rapport au groupement OH,

50

caractérisé par le fait que l'on utilise, comme catalyseur de transestérification, un composé choisi parmi les alcoolates de titane, d'étain, de zirconium, de magnésium, de calcium, de lithium, de potassium ou de sodium ; les chélates de zirconium, de calcium, de magnésium et de lithium avec des composés 1,3-dicarbonyle ; les dialkyl oxydes d'étain, les dialkyl dialcoxydes d'étain, les dialkyl diesters d'étain et les distannoxanes ; et les hydroxydes de magnésium, de calcium et de lithium.

55

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on utilise, comme catalyseur, un composé choisi parmi les titanates de tétraalkyle  $\text{Ti}(\text{OR}^1)_4$  avec  $\text{R}^1$  représentant méthyle, éthyle, butyle, isopropyle, 2-éthyl-hexyle ; les alcoolates de magnésium  $\text{Mg}(\text{OR}^2)_2$ ,  $\text{R}^2$  représentant un reste alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , par exemple méthyle, éthyle, n-propyle, butyle ; les acétylacéttones de zirconium, de calcium, de magnésium et de lithium ; le di-n-butyloxyde



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 01 40 2646

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
Y	US 5 072 027 A (AKIHIRO KOBAYASHI) 10 décembre 1991 (1991-12-10) * colonne 4, ligne 1 - ligne 64 * * colonne 6 - colonne 17; exemples 2,6 * * colonne 7, ligne 19 - ligne 32 * * colonne 18 - colonne 20; revendications * -----	1-13	C07C67/03 C07C69/54 C07C69/013
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 14, 22 décembre 1999 (1999-12-22) & JP 11 246479 A (NISSEI KAGAKU KOGYO, KIASAHI CHEM IND CO LTD), 14 septembre 1999 (1999-09-14) * abrégé *	1-13	
Y	FR 2 602 229 A (SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES S.A.) 5 février 1988 (1988-02-05) * page 1, ligne 17 - page 2, ligne 4 * * page 2, ligne 23 - page 3, ligne 5 * * page 3, ligne 13 - ligne 16 * * page 6 - page 7; revendications *	1-12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
Y	EP 0 781 758 A (CPS CHEMICAL COMPANY) 2 juillet 1997 (1997-07-02) * page 5, ligne 10 - ligne 11 * * page 5, ligne 29 - ligne 34 * * page 6, ligne 16 - ligne 27 * * page 7, ligne 35 - ligne 56 * * page 8, ligne 5 - ligne 15 * * page 9 - page 11; exemples 1-9 * * page 11 - page 13; revendications * -----	1-12 -/-	C07C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
LA HAYE		19 décembre 2001	Wright, M.
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : antécédent technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 01 40 2646

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du.  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

19-12-2001

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5072027	A	10-12-1991	JP 2101042 A	12-04-1990
			JP 2101043 A	12-04-1990
			JP 2101044 A	12-04-1990
JP 11246479	A	14-09-1999	JP 2949150 B2	13-09-1999
FR 2602229	A	05-02-1988	FR 2602229 A1	05-02-1988
			DE 3725344 A1	11-02-1988
			GB 2194944 A ,B	23-03-1988
			IT 1211673 B	03-11-1989
			JP 63035543 A	16-02-1988
			NL 8701639 A	16-02-1988
EP 781758	A	02-07-1997	US 5606103 A	25-02-1997
			AT 200477 T	15-04-2001
			CA 2171258 A1	29-06-1997
			DE 69612471 D1	17-05-2001
			DE 69612471 T2	26-07-2001
			DK 781758 T3	23-07-2001
			EP 0781758 A1	02-07-1997
			ES 2157417 T3	16-08-2001
			JP 9183751 A	15-07-1997
EP 968995	A	05-01-2000	JP 2000016966 A	18-01-2000
			EP 0968995 A1	05-01-2000
			US 6147252 A	14-11-2000

EPO FORM N°460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82